

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044776

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08G 59/32

C08G 59/62

C08K 3/26

H05K 3/46

(21)Application number : 10-213820

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 29.07.1998

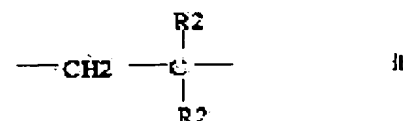
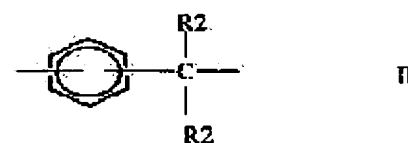
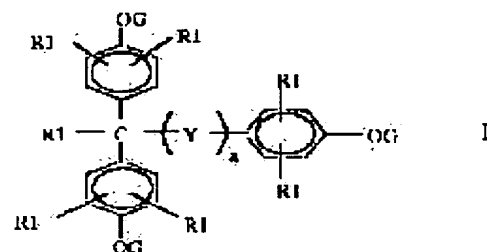
(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUYA
KOBAYASHI TOSHIO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin compsn. which is excellent in heat resistance, adhesive properties, dimensional stability, chemical resistance, and dielectric properties and is suitable as a material for insulating layers of multilayered printed circuit boards by compounding an epoxy resin component contg. a trisphenol-based epoxy resin with an epoxy resin curative, a filler, and an org. solvent.

SOLUTION: The epoxy resin component contains at least 10 wt.%, pref. 10-60 wt.%, trisphenol-based epoxy resin of formula I [wherein G is glycidyl; each R1 is independently H or a 1-9C alkyl; Y is a group of formula II or III (wherein each R2 is independently H or a 1-4C alkyl); and (a) is 0 or 1], Pref., the epoxy resin curative contains at least one resin selected from among phenol novolak resins, polyhydric phenol compds., and xylylene-modified novolak resins.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44776

(P2000-44776A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B 4 J 0 0 2 C 4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/32		C 0 8 G 59/32	5 E 3 4 6
59/62		59/62	
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-213820	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年7月29日 (1998.7.29)	(72) 発明者	高橋 克也 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	小林 利男 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 誘電特性、接着性、寸法安定性、耐薬品性等にエポキシ樹脂の特性を有するとともに、耐熱性に優れるため、多層プリント配線板に適用して、さらに、導体層との接着性を確保できる樹脂組成物、およびその樹脂組成物を適応した多層プリント配線板の提供。

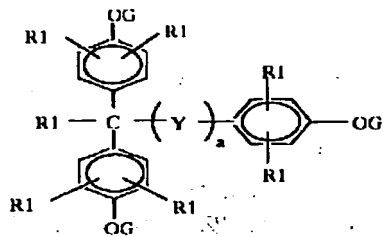
【解決手段】 エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤と、フィラーと、有機溶剤とを必須成分として含み、前記エポキシ樹脂100重量部中に、トリスフェノール系エポキシ樹脂を10部以上含有する樹脂組成物、およびそれを用いて形成された多層プリント配線板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂 (A) と、エポキシ樹脂硬化剤 (B) と、フィラー (C) と、有機溶剤 (D) とを必須成分として含み、前記エポキシ樹脂成分 (A) 100重量部に対し、トリスフェノール系エポキシ樹脂を10重量部以上含有する熱硬化性樹脂組成物。

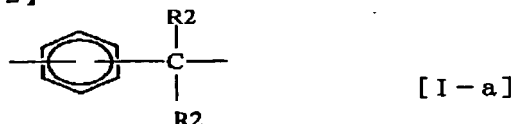
【請求項2】トリスフェノール系エポキシ樹脂として、一般式 [I]

【化1】

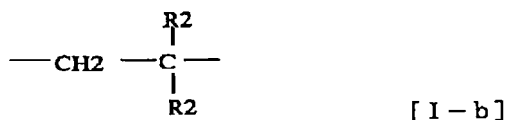


【I】 (式中、Gはグリシジル基であり、複数のR1は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～9のアルキル基であり、Yは下式 [I-a] 又は [I-b] :

【化2】



[I-a]

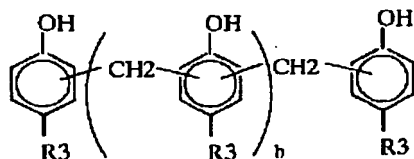


[I-b]

【式中、複数のR2は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基で表される基である】で示される構造の基であり、aは0または1である。) で表されるトリスフェノール系エポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】エポキシ樹脂硬化剤 (B) として一般式 [II]

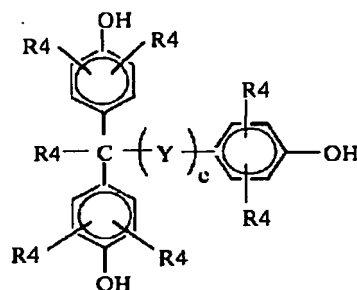
【化3】



【II】

(式中、複数のR3は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～9のアルキル基であり、bは平均で0～8の整数である。) で表されるフェノールノボラック樹脂と、一般式 [III]

【化4】

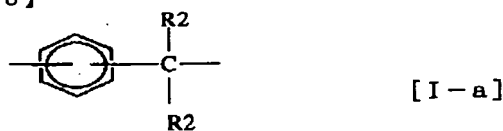


【III】

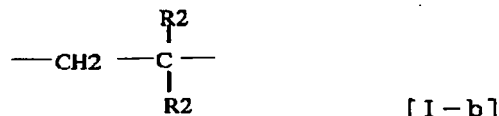
(式中、複数のR4は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基であり、cは0または1であり、Yは下式 [I-a]、

[I-b] :

【化5】



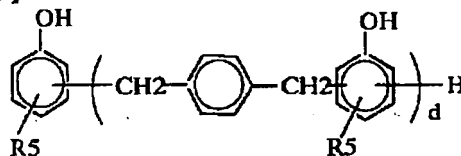
[I-a]



[I-b]

【式中、複数のR2は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基である】で表される基である) で表される多価フェノール化合物と、一般式 [IV]

【化6】



【IV】

(式中、複数のR5は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、dは平均で0～4の整数である。) で表されるキシリレン変性ノボラック樹脂から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むものである請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】フィラー (C) を、前記エポキシ樹脂 (A) 100重量部に対して、20～70重量部の割合で含有する請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】前記フィラー (C) が、粗化剤により分解もしくは溶解するものである請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】前記フィラーが、炭酸カルシウムである請

求項1～5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】多層配線板に用いられる請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】回路形成された配線板の導体層上に、樹脂絶縁層および導体層が順次形成される多層プリント配線板において、上記樹脂絶縁層が、粗化剤により分解もしくは溶解するフィラー（C）と、トリスフェノール系エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂の硬化塗膜からなり、該樹脂絶縁層の導体層と接する表面が凹凸状の粗化面に形成され、該粗化面を介して導体層と樹脂絶縁層とが接合されて成る多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関し、特に、耐熱性および誘電特性に優れるため、多層プリント配線板の絶縁層の素材として好適な熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電子機器のダウンサイジング化は目覚しく、これに対応して実装技術の高密度化、半導体の高集積化および半導体パッケージの小型化が進んでいる。一方情報処理の高速化が求められ、コンピュータおよびその周辺機器のクロック周波数は、民生用においても既に400MHzに迫りつつある。ところで、電気・電子用途に用いられる熱硬化性樹脂の中でも、プリント配線板の材料としては、これまで主としてビスフェノール型エポキシ樹脂とジシアンジアミドの組み合わせが用いられてきた。

【0003】しかし、近年、信号の高速化のため、プリント配線板の多層化およびデバイスの高密度化がなされると共に、樹脂の低誘電率化が求められている。そこでこれらの用途には、従来のエポキシ樹脂と低誘電率性熱可塑性樹脂、例えば反応性ポリブタジエン、ポリテトラフルオロエチレン樹脂とを組み合わせる方法が考案されている（特開平6-199989）。一方、多層プリント板の製造方法は、従来の積層プレス法に代わって、低誘電率化に不利なガラスクロスを使用せず、導体層上に有機絶縁膜を交互にビルドアップしていく、いわゆるビルドアップ法による多層配線板の開発が活発に進められている。

【0004】しかし、いずれの方法に用いられている組成物においても、基本となるエポキシ樹脂の誘電率が高いため、望ましい誘電率を達成するには組み合わせる熱可塑性樹脂の占める割合を大きくしなければならず、エポキシ樹脂の特長である耐熱性、接着性、寸法安定性、耐薬品性等が損なわれてしまう。また、ビルドアップ法において、絶縁層と導体層との接着力改善のため、ゴム成分を添加することがあるが、絶縁層中にゴム成分が残留するため、耐熱性や電気絶縁性等の特性を低下させる原因となる問題がある。一方、電気・電子機器の小型化

・携帯化のため部品の表面実装化が進む傾向にあり、より耐熱性の樹脂が求められているが、従来の樹脂ではガラス転移温度が低いため、この要求には十分に 대응することができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、耐熱性、接着性、寸法安定性、耐薬品性等に優れたエポキシ樹脂の特長を有するとともに、誘電特性に優れるため、所定の回路パターンの導体層と絶縁樹脂層とが交互にビルドアップされた多層プリント配線板に適用して、絶縁層としてゴム成分を必須成分として用いることなく、信号の高速化に適応し、さらに導体層との接着性を確保することができる熱硬化性樹脂組成物、およびその熱硬化性樹脂組成物を適用した多層プリント配線板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、多層プリント配線板に用いられるエポキシ樹脂を基本成分とする前記の問題点を鋭意検討した結果、特定のエポキシ樹脂を必須成分として含む特定の樹脂組成物が、導体と十分な接着性を有し、高耐熱でかつ誘電特性に優れるものであることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、エポキシ樹脂（A）と、エポキシ樹脂硬化剤（B）と、フィラー（C）と、有機溶剤（D）とを必須成分として含み、前記エポキシ樹脂（A）100重量部に対し、トリスフェノール系エポキシ樹脂を10重量部以上含有する熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。

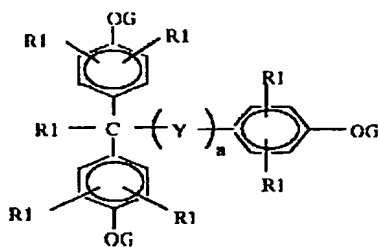
【0008】また、本発明は、前記熱硬化性樹脂組成物を適用した多層プリント配線板として、回路形成された配線板の導体上に、絶縁樹脂および導体層が順次形成される多層配線板において、上記樹脂絶縁層が、粗化剤により分解もしくは溶解するフィラー（C）と、トリスフェノール系エポキシ樹脂とを含む硬化塗膜からなり、該樹脂絶縁層の導体層と接する表面が凹凸状の粗化面に形成され、該粗化面を介して導体層と絶縁樹脂層とが接合されてなる、多層プリント配線板を提供するものである。

【0009】以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」という）について詳細に説明する。本発明の組成物の（A）成分であるエポキシ樹脂は、トリスフェノール系エポキシ樹脂を必須成分とするものであり、トリスフェノール系エポキシ樹脂単独、またはトリスフェノール系エポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂とからなるものである。ここでエポキシ樹脂（A）100重量部中のトリスフェノール系エポキシ樹脂の含有量は、十分な耐熱性、および接着性を有する組成物が得られる点で、10重量部以上、好ましくは10～60重量部、より好ましくは15～50重量部である。

【0010】上記トリスフェノール系エポキシ樹脂は、

下記一般式 [I] :

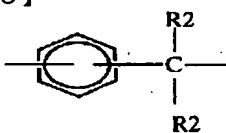
【化7】



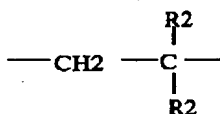
【I】

(式中、Gはグリシジル基であり、複数のR1は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～9のアルキル基であり、Yは下式【I-a】又は【I-b】:

【化8】



【I-a】



【I-b】

【式中、複数のR2は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基で表される基である】で示される構造の基であり、aは0または1である。)で表される樹脂である。トリスフェノール系エポキシ樹脂の具体例としては、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンのトリグリシジルエーテル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのトリグリシジルエーテル、1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α, α-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのトリグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンのトリグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンのトリグリシジルエーテルなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、耐熱性及び寸法安定性に優れる点で、(1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α, α-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのトリグリシジルエーテル)が好ましい。

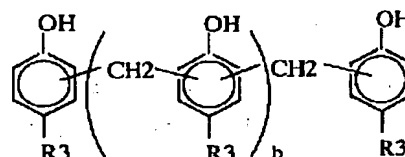
【0011】また、トリスフェノール系エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂として、ハロゲン置換基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等を必要に応じて使用することができる。

【0012】ハロゲン置換基を有するエポキシ樹脂を例示すれば、テトラブromビスフェノールA、テトラクロ

ロビスフェノールA、テトラヨードビスフェノールA、テトラブromビスフェノールF、テトラクロロビスフェノールF、テトラブromビスフェノールC、テトラブromビスフェノールC、トリブromビスフェノールA等のビスフェノール類のジグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。これらの中でも経済性および高い難燃性の点から、テトラブromビスフェノールAのジグリシジルエーテルが好ましい。

【0013】本発明の組成物の(B)成分であるエポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、下記一般式【II】:

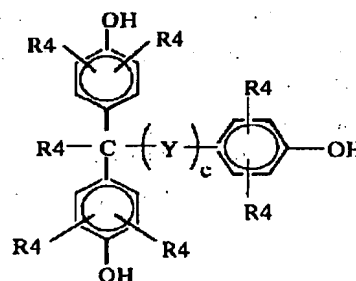
【化9】



【II】

で表されるフェノールノボラック樹脂と、下記一般式【III】:

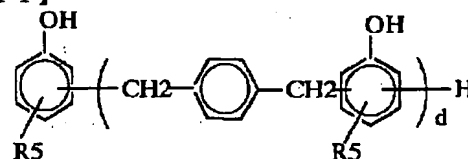
【化10】



【III】

で表される多価フェノール化合物と、一般式【IV】

【化11】



【IV】

で表されるキシリレン変性ノボラック樹脂から選ばれる樹脂を、少なくとも1種含むものが好ましい。

【0014】前記一般式【II】において、複数のR3はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～9のアルキル基である。炭素数1～9のアルキル基としては、例えば、ブチル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。これらの中では誘電特性に優れる点で、オクチル基、ノニル基等が好ましい。また、bは平均で0～8、好ましくは1～3の整数である。

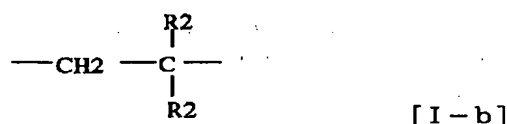
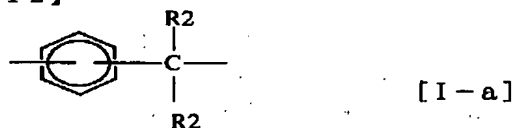
【0015】このアルキルフェノールノボラック樹脂は、アルキルフェノールとホルムアルデヒドとの重縮合

反応で得ることができる。アルキルフェノールの具体例としては、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール等が挙げられ、特に誘電特性に優れる点で、p-オクチルフェノールが好ましい。

【0016】また、多価フェノール化合物は、耐熱性に優れる硬化物を形成し、導体層との接着強度に優れる組成物を得るために用いられるものである。この多価フェノール化合物を表す前記一般式 [III] において、複数のR4は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基である。炭素数1から4のアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。cは0または1である。

【0017】さらに、Yは下式 [I-a] または [I-b] :

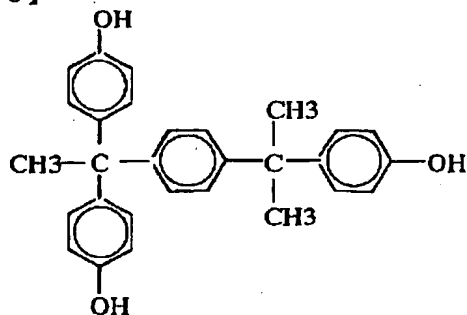
【化12】



で表される基である。式 [I-a] または [I-b] において、複数のR2は、それぞれ相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基である。炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

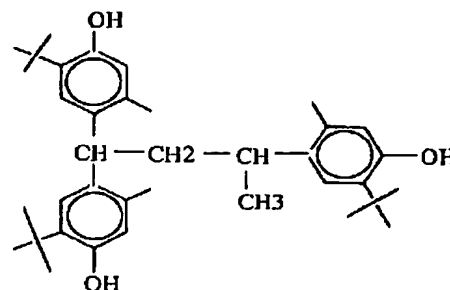
【0018】この一般式 [III] で表される多価フェノールの具体例として、下式 (III-1) または (III-2) :

【化13】



(III-1)

【化14】

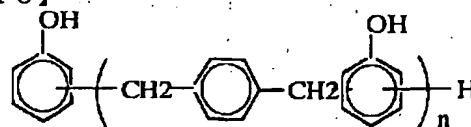


(III-2)

で表される化合物である、1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α, α-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等の3官能フェノール化合物を挙げることができる。

【0019】また、一般式 [IV] で表されるキシリレン変性ノボラック樹脂の具体例としては、下式 (IV-1)

【化15】



(IV-1)

で表されるフェノールのキシリレン変性ノボラック樹脂を挙げることができる。これらの硬化剤は、接着性及び低吸水性に優れる点で、エポキシ樹脂100重量部に対し、通常20~60重量部、好ましくは30~40重量部使用される。

【0020】本発明の組成物の(C)成分であるフィラーとしては、有機フィラーおよび無機フィラーがあり、有機フィラーの具体例としては、粉体エポキシ樹脂(例えばTEPIC: Triepoxy isocyanuric acid (日産化学社製)、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、架橋アクリルポリマーなどが挙げられ、また、無機フィラーの具体例としては、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、珪酸カルシウム、水酸化カルシウム、シリカなどが挙げられる。これらの中でも、特に炭酸カルシウムが好ましい。

【0021】また、後記の多層プリント配線板においては、このフィラーとして、特に、粗化剤により分解もしくは溶解するものを用いると、粗面化処理による樹脂絶縁層表面の粗面化が容易になり、かつその凹凸形状を深くすることができ、導体層との接着強度をさらに上げることができるため、好ましい。その為には例えば、炭酸カルシウムが好ましい。

【0022】本発明の組成物におけるフィラー(C)の配合量は、組成物を硬化させた際に内部にボイドが残存

せず、良好な電気絶縁性を有する硬化物を得ることができる点で、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して20~70重量部、より好ましくは30~60重量部とするのが好ましい。

【0023】また、本発明の組成物の(D)成分である有機溶剤は、組成物の粘度をコーティング方法に適した範囲に調整するために用いるものである。この有機溶剤の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート等の酢酸エステル類などがあり、これらは1種または2種以上の混合物として用いることができる。

【0024】本発明の組成物における有機溶剤の配合量は、組成物の粘度等に応じて、適宜調製される。通常、組成物の粘度は10000~15000mP・S(25℃)であり、有機溶剤の配合量は、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して20~70重量部である。

【0025】本発明の組成物には、硬化速度を調整するために、必要に応じて、硬化促進剤を配合することができる。本発明に用いられる硬化促進剤としては、イミダゾール類、第三級アミン類、第三級ホスフィン類が挙げられ、これらを単独もしくは2種以上混合して用いてもよい。

【0026】イミダゾール類としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2、4-ジメチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4、5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノメチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

【0027】第三級アミン類としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルペンタンジアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルアニシジン、ピリジン、ピコリン、キノリン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、1,8-

ジアザビシクロ〔5,4,0〕-7-ウンデセン(DBU)等が挙げられる。

【0028】第三級ホスフィン類としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0029】本発明の組成物に硬化促進剤を配合する場合、その配合量は、組成物の硬化反応が適正な範囲で行われ、強度、耐熱性および接着性ならびに誘電率等の電氣的に優れる硬化物を形成する組成物が得られる点で、エポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂硬化剤(B)の合計100重量部に対して、0.03~10重量部、好ましくは0.3~5.0重量部である。

【0030】また、本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、必要に応じてゴム成分を配合して、粗面化処理後の硬化塗膜の応力緩和剤として接着強度を向上させることができる。ゴム成分の例としては、ポリブタジエンゴム(例えば出光興産社製R-45HT等)、CTBN(carboxy terminated butadiene nitrile rubber、カルボキシ末端 ブタジエン ニトリルゴム:例えば宇部興産社製の1300-X31等)、CTBN変性エポキシ樹脂(例えば三井化学社製SR3542、東都化成社製のYR-102等)、ウレタン変性、マレイン化、エポキシ変性、(メタ)アクリロイル変性等の各種ポリブタジエン誘導体(例えばエポキシ変性の出光興産社製R-45EPI等)が挙げられる。

【0031】さらに、本発明の組成物には、所望の物性に応じて、硫酸バリウム、硫化珪素、タルク、クレイ、ベントナイト、カオリン、ガラス繊維、炭素繊維、雲母、石綿、金属粉等の公知・慣用の充填剤、アエロジル等の公知・慣用のチクソトロピー付与剤、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラック等の公知・慣用の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤またはレベリング剤などの各種添加剤を添加してもよい。

【0032】また、本発明の多層プリント配線板は、回路形成された配線板の導体層上に、絶縁樹脂層および導体層が順次形成されるものであり、樹脂絶縁層が、粗化剤により分解もしくは溶解するフィラー(C)と、トリスフェノール系エポキシ樹脂とエポキシ樹脂とを含む硬化塗膜からなり、該樹脂絶縁層の導体層と絶縁樹脂と接する表面が凹凸状の粗化面に形成され、該粗化面を介して導体層と樹脂絶縁層とが接合されてなるものである。この多層プリント配線板において、樹脂絶縁層と導体層とは、交互に積層された構造を形成し、また、スルーホール部、ビアホール部等を有していてもよい。

【0033】この本発明の多層プリント配線板の製造は、先ず、前記した成分を含有する本発明の熱硬化性樹脂組成物を、回路形成された配線板の導体層の上にコー

ティングして所望の厚さの樹脂絶縁層を形成し、加熱処理して半硬化状態とさせる。その後、必要に応じてスルーホール部等の穴あけを行った後、粗面化処理を行い、樹脂絶縁層の表面およびスルーホール部に凹凸状の粗化面を形成する。次いで、このように粗面化された樹脂絶縁層表面に導体層を被覆した後、二度目の加熱処理を行い、上記樹脂絶縁層の架橋密度を上げるとともに応力緩和を行う。その後、常法に従って、樹脂絶縁層表面の導体層に所定の回路パターンを形成し、回路形成された導体層を形成する。また、このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層および所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップする方法に従って行うことができる。ただし、スルーホール部の穴あけは、最上層の樹脂絶縁層の形成後に行う。

【0034】この多層プリント配線板の製造において、樹脂絶縁層の形成は、スクリーン印刷法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法等公知の方法を用いてコーティングすることによって行うことができる。コーティング方法によっては、一回のコーティングで所望の膜厚の塗膜が得られない場合があるが、その場合は複数回コーティングを行う。複数回コーティングを行う場合には、本発明の熱硬化性樹脂組成物のみを用いてもよく、あるいは下塗りに銅との接着性の良好な他の熱硬化性樹脂をコーティングし、その後、最上層のコーティングに本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いるようにしてもよい。

【0035】また、粗面化処理は、過マンガン酸カリウ

ム、重クロム酸カリウム、フッ化水素酸等の酸化剤、アルカリ水溶液、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤等の粗化剤により、樹脂絶縁層の表面およびスルーホール部の内面に、凹凸の良好な粗化面を形成することができる。

【0036】導体層の形成は、粗面化された樹脂絶縁層表面に無電解メッキ、電解メッキ等によって行うことができる。

【発明の実施の形態】

【0037】以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】（実施例1～6および比較例1～2）各例において、表1に示す配合（重量部）で樹脂組成物を調製した。各処方組成物の調製に当たっては、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤については、予めカルピトールで室温にて液状になるように調製した樹脂溶液を使用して配合に供した。また、各樹脂溶液に、消泡剤としてシリコン（KS-66：信越化学工業（株）製）を0.5重量部、および印刷性を考慮してアエロジル#200を3重量部それぞれ添加して、分散させた後、三本ロール混練機で混練した。また、スクリーン印刷ができる範囲まで、カルピトールを用いて希釈した。

【0039】

【表1】

組 成	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
エポキシ樹脂 1 (*1)	35.0	18.5	13.1	23.7	11.8	27.2	—	—
エポキシ樹脂 2 (*2)	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5
エポキシ樹脂 3 (*3)	—	5.0	—	—	10.0	—	—	—
エポキシ樹脂 4 (*4)	—	—	10	—	—	—	—	—
ポリクレゾールノック樹脂 (*5)	—	—	—	—	—	—	60.5	60.5
フェノールノック樹脂 (*6)	—	27.0	23.8	26.8	20.0	—	—	—
フェノールノック樹脂 (*7)	25.5	—	—	—	—	—	—	—
多価フェノール 1 (*8)	—	10.0	10.0	10.0	—	10.0	—	—
多価フェノール 2 (*9)	—	—	—	—	18.7	—	—	—
多価フェノール 3 (*10)	—	—	—	—	—	23.3	—	—
ジシアジアミド	—	—	—	—	—	—	4.0	—
ジシアジアミド誘導体 (*11)	—	—	—	—	—	—	—	4.0
炭酸カルシウム	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
カルピトール	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0

*1：1- α -メチル- α -(4-ヒドロキシルフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシルフェニル)エチル]ベンゼントリグリシジルエーテル

(三井化学製、エポキシ当量EEW210)

*2：エピクロン153；テトラブROMビスフェノールAジグリシジルエーテル（大日本インキ工業製、EEW400）

*3: ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (三井化学製、EEW188)

*4: ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (三井化学製、EEW544)

*5: オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂 (日本化薬製、EEW211)

*6: p-オクチルフェノールノボラック樹脂 (OH当量223)

*7: フェノールノボラック樹脂 (日本化薬製、OH当量107)

*8: 1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシルフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシルフェニル)エチル]ベンゼン(OH当量142)

*9: 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(OH当量192)

*10: キシリレン変性ノボラック樹脂 (三井化学製、OH当量172)

*11: ジシアンジアミドフェニルグリシジルエーテルアダクト (三井化学製)

【0040】得られた樹脂組成物を、予め回路の形成された基板に、スクリーン印刷にて塗布し、1回目の加熱硬化を130℃で30分、さらに2回目の加熱処理を150℃、60分の条件で行った後、粗化剤(酸化剤、溶剤、アルカリ)を用いて粗面化処理を行った。ここで、粗面化処理を行うに際し、溶剤もしくは溶剤+アルカリで膨潤させた後、酸化剤を用いて粗面化する方法とした。その粗面化した面に、無電解銅メッキ、電解銅メッキを行った後に、銅張り積層板としての評価を行った。結果を表2に示す。

【0041】【評価試験方法】

引き剥がし強さ: 片面に銅メッキを施した試験片を用い、JISC6481に準じて、引っ張り方向が銅箔面に対してに垂直になる方向に引き剥がし、この時の最小

値を常態の銅箔の引き剥がし強さとした。また、銅箔のある面を260℃の半田浴に60秒浮かべた後の銅箔の引き剥がし強さを測定し、処理後の値とした。

【0042】半田耐熱性: 電解銅メッキを施したプリント配線板を用い、JISC6481に準じて、銅箔のある面を下に向け、全面が半田に浸かるように浮かべ、260℃の半田浴に10秒間浮かせる操作を行った。これを1サイクルとし取り出した後、銅箔面および層間絶縁層面のフクレまたは剥がれ、クラックなどの異常が発生するまでのサイクル回数を測定した。

【0043】耐トリクロロエチレン性: 片面に銅メッキを施した試験片をJISC6481に準じて作製し、沸騰したトリクロロエチレン中に5分間浸漬してから取り出し、層間絶縁層面および銅箔面の外観の変化を調べた。外観に変化のない場合に○、樹脂層面の白化やクラック、銅箔面の剥離やフクレなど異常があった場合に×とした。

【0044】絶縁抵抗: ミル規格のIPC-840B-25のパターンを有する試験片を用い、JISC6481に準じて100Vの直流電圧を加えて1分間保った後、その電圧印加状態で常態の絶縁抵抗を測定した。また、温度40℃、相対湿度90~95%の恒温恒湿槽の中に試験片を入れ、240時間保った後取り出し、吸湿後の絶縁抵抗を測定した。

【0045】誘電特性: JISC6481に準じて試験片を作製し、ブリッジ法にて誘電率、誘電正接を測定した。

【0046】ガラス転移温度: ガラス転移温度(T_g)は、熱機械分析(TMA法)により、熱膨張の変曲点から求めた。

【0047】これらの結果を合わせて表2に示した。

【表2】

項目	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
引き剥がし強度								
常態	13.7	15.1	14.7	15.8	14.9	15.9	4.9	7.8
処理後	12.1	13.0	12.2	12.9	12.7	14.0	2.9	5.9
半田耐熱性 (回)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	5	6
耐トリクロロエチレン	○	○	○	○	○	○	×	×
絶縁抵抗 常態($\times 10^{12}$)	1.4	1.3	1.6	1.5	2.0	2.1	0.5	0.5
処理後($\times 10^{12}$)	6.9	7.0	7.1	7.0	7.8	7.7	2.0	2.0
誘電率 (1MHz)	3.9	3.5	3.7	3.7	3.8	3.5	4.2	4.2
誘電正接 (1MHz)	1.5	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	2.5	2.5
($\times 10^{-2}$)								
T _g (°C)	187	176	178	186	185	181	126	129

硬化条件：1回目；130℃×30分

2回目；150℃×60分

【0048】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、接着性、寸法安定性、耐薬品性等にエポキシ樹脂の特性を有するとともに、耐熱性に優れるものである。そのため、本発明の樹脂組成物は、所定の回路パターンの導体層と絶縁樹脂とが交互にビルドアップされた多層プリント配線板に適用し、絶縁層としてゴム成分を必須成分として用いること

なく、信号の高速化に適応し、さらに銅メッキからなる導体との接着性に優れ、さらに半田耐熱性、耐溶剤性、誘電特性、電気絶縁性など諸特性のバランスの良い、多層プリント配線板の層間電気絶縁層を形成できる。

【0049】また、本発明の多層プリント配線板は、半田耐熱性、耐溶剤性、誘電特性、電気絶縁性などの諸特性のバランスに優れ、さらに導体層との接着性に優れる層間電気絶縁性を有し、信号の高速化に十分適応できるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成10年10月22日（1998.10.22）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】エポキシ樹脂（A）と、エポキシ樹脂硬化剤（B）と、フィラー（C）と、有機溶剤（D）とを必須成分として含み、前記エポキシ樹脂成分（A）100重量部中に、トリスフェノール系エポキシ樹脂を10重量部以上含有する熱硬化性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】すなわち、本発明は、エポキシ樹脂（A）と、エポキシ樹脂硬化剤（B）と、フィラー（C）と、有機溶剤（D）とを必須成分として含み、前記エポキシ樹脂（A）100重量部中に、トリスフェノール系エポキシ樹脂を10重量部以上含有する熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/46

識別記号

FI

H05K 3/46

テームコード（参考）

T

Fターム（参考） 4J002 BG043 CC052 CC163 CC183
CC193 CD003 CD071 DE077
DE087 DE097 DE237 DJ007
DJ017 EJ046 FD013 FD017
FD142 FD146 GQ05
4J036 AA01 AC02 AC06 DA01 DC02
DC41 DD07 FA01 FA03 FA08
FB00 FB08 JA08
5E346 AA12 AA15 AA32 BB01 CC09
CC16 DD03 EE31 EE38 GG02
HH05 HH11 HH18

THIS PAGE BLANK (USPTO)